

Japanese Kokai Patent Application No. Hei 6[1994]-256633

Translated from Japanese by the Ralph McElroy Translation Company,
Custom Division, P.O. Box 4828, Austin, TX 78765 USA

Code: 393-43343

JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT JOURNAL

KOKAI PATENT APPLICATION NO. HEI 6[1994]-256633

Technical Disclosure Section

Int. Cl. ³ :	C 08 L 69/00
Sequence Nos. for Office Use:	9363-4J
Application No.:	Hei 5[1993]-41199
Application Date:	March 2, 1993
Publication Date:	September 13, 1994
No. of Claims:	4 (Total of 5 pages; OL)
Examination Request:	Not requested

POLYCARBONATE RESIN COMPOSITION

Inventors:	Noriyoshi Ogawa Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc., Osaka Plant 2-12 Kamisu-machi Toyonaka-shi, Osaka-fu
------------	--

Toshiaki Takada
Mitsubishi Gas
Chemical Co., Inc.,
Osaka Plant
2-12 Kamisu-machi
Toyonaka-shi, Osaka-fu

Applicant:

000004466
Mitsubishi Gas
Chemical Co., Inc.
2-5-2 Marunouchi
Chiyoda-ku, Tokyo

[There are no amendments to this patent.]

Abstract

Objective

The objective of the present invention is to produce a polycarbonate resin composition with excellent weather resistance, long-term storage stability, and with an end with high reactivity that can be used as a raw material in the production of a block copolymer with a different resin or as a reactive resin modifier, as well as being capable of providing a reactive group to the surface of a molding.

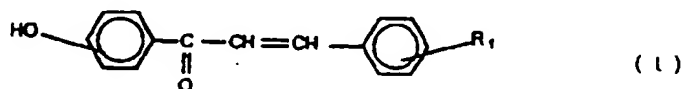
Configuration

A resin composition comprised of a polycarbonate oligomer with a mean viscometric molecular weight of less than 10,000 comprised of a dihydric phenol compound and a monohydric phenol with a chalcone structure as the end blocking agent, and a polycarbonate resin with a mean viscometric molecular weight of 10,000 or above.

Claims

1. A polycarbonate resin composition comprised of a polycarbonate oligomer with a mean viscometric molecular weight of less than 10,000 with a chalcone derivative comprised of a dihydric phenol compound and a monohydric phenol containing the chalcone derivative on the end, shown in general formula (1) below, and a conventional polycarbonate resin with a mean viscometric molecular weight of 10,000 or above, and the amount of the polycarbonate oligomer with the chalcone derivative on the end in the above-mentioned composition is 50 wt% or less.

[Structure 1]



(In the formula, R_1 represents a hydrogen, an alkyl group, an alkoxy group, a dialkylamino group, or a nitro group.)

2. The polycarbonate resin composition described in Claim 1 in which the mean viscometric molecular weight of the polycarbonate oligomer with the chalcone derivative on the end is 2,000-8,000, and the mean viscometric molecular weight of the conventional polycarbonate is 13,000-50,000.

3. The polycarbonate resin composition described in Claim 1 in which the amount of the polycarbonate oligomer containing the chalcone derivative on the end is 0.5-20 wt%.

4. The polycarbonate resin composition described in Claim 1, in which the dihydric phenol compound is 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane.

Detailed explanation of the invention

[0001]

Industrial application field

The present invention pertains to a polycarbonate resin composition that can be continuously produced by means of injection molding or extrusion molding, and can be easily subjected to secondary processes. The polycarbonate resin composition of the present invention is a resin composition containing a polycarbonate oligomer with a chalcone derivative on the end, which has excellent weather resistance when used outdoors, and which can be effectively used as a raw material for production of block copolymers with other resins or as a reactive resin modifier for film materials, etc., utilizing the end reactivity of the material.

[0002]

Prior art

As a polycarbonate resin with end reactivity, polycarbonates with vinyl ends or conjugated double bonds are known (Japanese Kokai Patent Application No. Sho 55[1980]-9696, and Japanese Kokai Patent Application No. Sho 61[1986]-141726). The above-mentioned resins have ultraviolet absorption properties, but because of the high reactivity of the resins, the resins undergo reactive polymerization when exposed to ultraviolet rays outdoors; furthermore, the reactivity deteriorates after long periods of storage and their function as ultraviolet absorbers is lost. Polycarbonates with a triazole or benzophenone end ultraviolet absorber also are known (Japanese Kokai Patent Application No. Sho 49[1974]-99596). The above-mentioned ultraviolet absorbers show excellent weather resistance, but the reactivity of their reactive group is inadequate, and the cost of the ultraviolet absorber is high. Also, when reactivity is required for the surface alone, for example, for hard coats for sheets, the proportion of reactive group in polymers with high molecular weights is insufficient; thus, the surface reactive potential is reduced, and the effect is not sufficient.

[0003]

Problems to be solved by the invention

The objective of the present invention is to produce a polycarbonate resin composition with excellent weather resistance, long-term storage stability, and with an end with high reactivity that can be used as a raw material in the production of a block copolymer with a different resin or as a reactive resin modifier, as well as being capable of providing a reactive group to the surface of a molding.

[0004]

Means to solve the problems

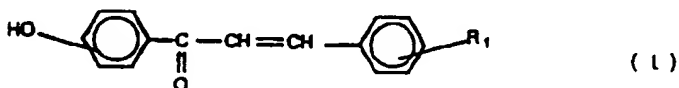
As a result of their earnest effort to eliminate the above-mentioned conventional problems, the inventors discovered that when a polycarbonate oligomer containing a chalcone derivative on the end is blended with a conventional polycarbonate resin, a resin with excellent weather resistance and long-term storage stability could be produced, which when formed into a molding provides a high proportion of reactive groups on the surface, and accomplished the present invention based on the above-mentioned knowledge.

[0005]

Thus, the present invention is a polycarbonate resin composition comprised of a polycarbonate oligomer with a mean viscometric molecular weight of less than 10,000 with a chalcone derivative on the end comprised of a dihydric phenol compound and a monohydric phenol containing the chalcone derivative shown in general formula (1) below, and a conventional polycarbonate resin with a mean viscometric molecular weight of 10,000 or above, and the amount of the polycarbonate oligomer with the chalcone derivative on the end in the above-mentioned composition is 50 wt% or less.

[0006]

[Structure 2]



(In the formula, R_1 represents a hydrogen, an alkyl group, an alkoxy group, a dialkylamino group, or a nitro group.)

[0007]

The polycarbonate oligomer used in the present invention can be produced by using conventional methods for production of

polycarbonate oligomers with the exception that a chalcone derivative monohydric phenol shown in general formula (1) is used as a molecular weight modifier or an end blocking agent.

[0008]

In other words, when an interfacial polymerization method, a method in which a reaction is performed in which a dihydric phenol compound and phosgene in an inert organic solvent in the presence of an alkaline solution, an end blocking agent, and a polymerization catalyst such as a tertiary amine or quaternary ammonium salt are added, and polymerization is performed, or when the pyridine method is used, a method in which a dihydric phenol compound and an end blocking agent are dissolved in pyridine or a solvent mixture comprised of pyridine and an inert solvent, phosgene is supplied and a polycarbonate resin is produced directly, can be mentioned. Also, in the interfacial polymerization method, a method in which the end blocking agent is added at the time the reaction is carried out for the dihydric phenol compound and phosgene can be used.

[0009]

For examples of the chalcone derivative monohydric phenol shown in general formula (1) used in production of the polycarbonate oligomer of the present invention as a molecular weight modifier or an end blocking agent, specifically, 4'-hydroxychalcone, 3'-hydroxychalcone, 2'-hydroxychalcone, 4-ethoxy-2'-hydroxychalcone, 4-ethoxy-3'-hydroxychalcone,

4-ethoxy-4'-hydroxychalcone, 4-diethylamino-4'-hydroxychalcone, 4-methoxy-4'-hydroxychalcone, 4-nitro-4'-hydroxychalcone, 4-dimethylamino-4'-hydroxychalcone, 4-methyl-4'-hydroxychalcone, etc., can be mentioned. Two or more of the above-mentioned chalcone derivative monohydric phenols can be used in combination as well.

[0010]

For examples of suitable dihydric phenol compounds that can be used in production of polycarbonate oligomer of the present invention, specifically, bis(4-hydroxyphenyl)methane, bis(4-hydroxyphenyl)ether, bis(4-hydroxyphenyl)sulfone, bis(4-hydroxyphenyl)sulfoxide, bis(4-hydroxyphenyl)sulfide, bis(4-hydroxyphenyl)ketone, 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)ethane, 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane (bisphenol A, BPA), 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)butane, 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexane (bisphenol Z, BPZ), 2,2-bis(4-hydroxy-3,5-dibromophenyl)propane, 2,2-bis(4-hydroxy-3,5-dichlorophenyl)propane, 2,2-bis(4-hydroxy-3-bromophenyl)propane, 2,2-bis(4-hydroxy-3-chlorophenyl)propane, 2,2-bis(4-hydroxy-3-methylphenyl)propane, 2,2-bis(4-hydroxy-3,5-dimethylphenyl)propane, 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)-1-phenylethane, bis(4-hydroxyphenyl)diphenylmethane, α,ω -bis[3-(4-hydroxyphenyl)propyl] polydimethylsiloxane, etc., can be mentioned. Two or more of the above resins can be used in combination, and it is desirable for conventional polycarbonate resins to be derived from the above-mentioned dihydric phenol groups.

[0011]

The amount of the monohydric phenol shown in general formula (1) used as a molecular weight modifier or end blocking agent is in the range of 200-11 mol for 100 mol of the dihydric phenol compound, and a range of 100-20 mol is especially desirable.

[0012]

For examples of the inert solvent used in the reaction, chlorohydrocarbons such as dichloromethane, 1,2-dichloroethane, 1,1,2,2-tetrachloroethane, chloroform, 1,1,1-trichloroethane, carbon tetrachloride, monochlorobenzene, and dichlorobenzene; aromatic hydrocarbons such as benzene, toluene, xylene, and ethyl benzene; and ether compounds such as diethyl ether, etc., can be mentioned, and two or more of the above organic solvents can be used in combination. Furthermore, solvents with affinity for water such as ethers other than those described above, ketones, esters, and nitriles can be used in an amount such that the solvent mixture does not completely dissolve in the water.

[0013]

Also, for the polymerization catalyst, tertiary amines such as trimethylamine, triethylamine, tributylamine, tripropylamine, trihexylamine, tridecylamine, N,N-dimethyl cyclohexylamine, pyridine, quinoline, and dimethylaniline; and quaternary ammonium salts such as trimethylbenzylammonium chloride,

tetramethylammonium chloride, and triethylbenzylammonium chloride, etc., can be mentioned.

[0014]

In the polycarbonate oligomer used in the present invention, 0.01-3 mol% of branching agents for the above-mentioned dihydric phenol compound can be used in combination to produce branched polycarbonate oligomers, and an amount in the range of 0.1-1.0 mol% is especially desirable.

[0015]

For examples of branching agents, fluoroglucine, 2,6-dimethyl-2,4,6-tri(4-hydroxyphenyl)-3-heptene, 4,6-dimethyl-2,4,6-tri(4-hydroxyphenyl)-2-heptene, 1,3,5-tri(2-hydroxyphenyl)benzole, 1,1,1-tri(4-hydroxyphenyl)ethane, 2,6-bis(2-hydroxy-5-methylbenzyl)-4-methylphenol, $\alpha, \alpha', \alpha''$ -tri(4-hydroxyphenyl)-1,3,5-triisopropylbenzene, as well as other polyhydroxy compounds, and 3,3-bis(4-hydroxyphenyl)oxindole (= isatin bisphenol), etc., can be mentioned.

[0016]

The mean viscometric molecular weight of the polycarbonate oligomer used in the present invention is less than 10,000, but when the compound is used for injection molding or extrusion molding, a range of 1,000-8,000 is especially desirable. Also,

the mean viscometric molecular weight of a conventional polycarbonate resin used in combination is preferably in the range of 13,000-50,000. When used for injection molding or extrusion molding, the mean viscometric molecular weight after blending is in the range of 13,000-40,000.

[0017]

In the resin composition of the present invention, the mixing ratio of the polycarbonate oligomer is 50 wt% or less for the total resin composition, and from the standpoint of the melt viscosity and cost factors, 0.1-20 wt% is especially desirable. As for the mixing method, raw material flakes can be mixed, or a polycarbonate resin pellet and oligomer flake can be mixed, or an oligomer flake or oligomer solution can be added afterwards to the molten polycarbonate resin at the time of extrusion or injection molding. Furthermore, when a wet formation method such as casting is used, the solution can be mixed as is.

[0018]

Furthermore, in production of the composition of the present invention, an appropriate amount of antioxidants, light stabilizers, colorants, inorganic or organic fillers, reinforcement agents such as carbon fibers or glass fibers, lubricants, antistatic agents, etc., can be used in combination, as desired.

[0019]

Application examples

In the following, the present invention is further explained in detail with application examples, but the present invention is not limited to these examples.

[0020]

Reference Example 1

(Production of polycarbonate oligomer containing chalcone derivative monohydric phenol)

912 g of 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane (BPA) and 1 g of hydrosulfite were added to 5.8 L of sodium hydroxide solution of 8.8 wt/vol% and dissolved. 3.6 L of methylene chloride were added to the above-mentioned mixture, stirring was performed as the temperature was maintained at 15°C, 256 g of 4'-hydroxychalcone were added, and 520 g of phosgene were supplied in 60 min. After the addition, vigorous stirring was provided, and emulsification of the reaction solution was accomplished; after the reaction, 2 mL of triethylamine were added, stirring was performed for approximately 1 h, and polymerization was carried out.

[0021]

The polymerization solution was separated into an aqueous phase and an organic phase, neutralization was performed for the organic phase with phosphoric acid, 4.7 L of isopropanol was added, and precipitation of the polymer was performed. Filtration was performed for the precipitate produced, vacuum drying was provided, and approximately 1.1 kg of polycarbonate oligomer with chalcone derivative monohydric phenol residue on the end was produced. The mean viscometric molecular weight of said oligomer was 0.5×10^4 .

[0022]

Reference Example 2

(Production of polycarbonate oligomer containing a conventional monohydric phenol as the end blocking agent)

9.12 kg of 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane (BPA) and 10 g of hydrosulfite were added to 58 L of sodium hydroxide solution of 8.8 wt/vol% and dissolved. 36 L of methylene chloride were added to the above mixture, stirring was provided while the temperature was maintained at 15°C, 178 g of P-isopropenylphenol were added, and 5.1 kg of phosgene were supplied in 60 min. After the addition, vigorous stirring was performed, and emulsification of the reaction solution was accomplished; after the reaction, 20 mL

of triethylamine were added, stirring was performed for approximately 1 h, and polymerization was carried out.

[0023]

The polymerization solution was separated into an aqueous phase and an organic phase, neutralization was performed for the organic phase with phosphoric acid, and the water rinse was repeatedly performed until the pH of the washing solution became neutral; then, 47 L of isopropanol were added, and precipitation of the polymer was performed. Filtration was performed for the precipitate produced, vacuum drying was performed, and approximately 10 kg of polycarbonate resin were produced. The mean viscometric molecular weight of said oligomer was 2.2×10^4 .

[0024]

Application Example 1

The oligomer produced in Reference Example 1 was added to a commercial polycarbonate resin, Upsilon S-2000, (mean viscometric molecular weight of 2.4×10^4) produced by Mitsubishi Gas and Chemicals (Ltd.) to form a blend material with an oligomer mixing ratio of 2.5 wt%, extruded from a 20 mm extruder with a vent at 260°C, and a pellet was produced. The mean viscometric molecular weight of the above-mentioned pellet was 2.3×10^4 .

[0025]

A disk with an outer diameter of 120 mm and a thickness of 1.2 mm was produced by an injection molding machine under a condition of the resin temperature of 340°C, die temperature of 90°C, injection pressure of 1000 kg/cm², and retention pressure of 300 kg/cm². A urethane acrylic ultraviolet curable paint (product of Arakawa Chemical Ind. (Ltd.), BS575) was coated onto the disk produced to form a coating thickness of approximately 30 μm, radiation was performed at a dosage of 340 mJ for 30 sec using an 80 W/cm mercury lamp, and curing of the surface of the disk was carried out. An adhesion test was performed for the cured surface coating using the cross-cut adhesion test, and a yellowing test was performed. The yellowing test was evaluated by the YI value before coating of the paint. The peel adhesion test result was 100/100, and the YI value was 2.0.

[0026]

Application Example 2

The disk produced was left standing for 8 h under direct sunlight during the summer months, an ultraviolet curable paint was coated, and the tests were performed as in Application Example 1. The result of the peel adhesion test was 100/100, and the YI value was 2.0.

[0027]

Application Example 3

The blended material was stored in a dark place for 2 months. A disk was subsequently produced as in Application Example 1, an ultraviolet curable paint was coated, and the tests were performed as above. The result of the peel adhesion test was 100/100, and the YI value was 2.0.

[0028]

Comparative Example 1

The polycarbonate resin material synthesized in Reference Example 2 was extruded to form a pellet and a disk was produced with said pellet as in Application Example 1. Then, the ultraviolet curable paint described in Application Example 1 was coated as before and the same tests were performed. The result of the peel adhesion test was 100/100, and the YI value was 2.0.

[0029]

Subsequently, the same tests described in Application Example 2 were performed for a molding of the above-mentioned Comparative Example 1 produced by coating an ultraviolet curable resin after being left to stand under direct sunlight. After the tests are carried out as in Application Example 2, the result of the peel adhesion test was 52/100, and the YI value was 2.3.

[0030]

Furthermore, the polycarbonate produced in Reference Example 2 was used without mixing a polycarbonate oligomer, and when the same tests described in Application Example 3 were performed, the result of the peel adhesion test was 91/100, and the YI value was 2.0.

[0031]

The mean viscometric molecular weight in the above-mentioned application examples and comparative examples was obtained by measuring the limiting viscosity at 20°C in a methylene chloride solution and using the conversion equation shown below.

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-4} M^{0.83}$$

Also, each test was performed as explained below.

Peel test: Cross-cut adhesion test, cellophane tape peel test, remaining squares/100

YI value: Yellow index, SZ-E90 produced by Nippon Denshoku Ind. (Ltd.) was used

[0032]

Effect of the invention

In the resin composition of the present invention, reactivity can be provided by mixing a polycarbonate oligomer containing a chalcone derivative on the end, and reactivity with other reactive resins as well as the adhesion of the paint can be

increased. In particular, when used as a molding, the reactive group is localized on the surface of the molding; thus, it is effective for use as a surface modifier. In addition, compared with a conventional end-modified polycarbonate such as a styrene resin, the light stability and long term storage stability are excellent, and the resin can be applied to nearly all applications as conventional end-reactive polycarbonates, and a resin composition with economic advantages can be produced.

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-256633

(43)公開日 平成6年(1994)9月13日

(51)Int.Cl.⁵

C08L 69/00

識別記号

LPS

庁内整理番号

9363-4J

FI

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全5頁)

(21)出願番号

特願平5-41199

(22)出願日

平成5年(1993)3月2日

(71)出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72)発明者 小川 典慶

大阪府豊中市神州町2丁目12番地 三菱瓦斯化学株式会社大阪工場内

(72)発明者 高田 聡明

大阪府豊中市神州町2丁目12番地 三菱瓦斯化学株式会社大阪工場内

(54)【発明の名称】 ポリカーボネート樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 耐候性や長期の保存安定性に優れ、末端が反応活性に富み他の樹脂とのブロックコポリマー製造用原料、あるいは反応型樹脂改質材として利用でき、また成形品表面に反応活性基を付与することができるポリカーボネート樹脂組成物を提供するものである。

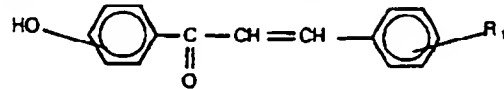
【構成】 二価フェノール系化合物を用い、且つ末端停止剤としてカルコン構造を有する一価フェノールを用いて得られる平均粘度分子量10,000未満のポリカーボネートオリゴマーと、平均粘度分子量10,000以上のポリカーボネート樹脂とからなる樹脂組成物。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 二価フェノール系化合物を用い、かつ末端停止剤として下記一般式(1)で表されるカルコン誘導体一価フェノールを用いて得られる粘度平均分子量10,000未満の末端にカルコン誘導体を有するポリカーボネートオリゴマーと、粘度平均分子量10,000以上の公知*



(1)

(式中R₁は、水素、アルキル基、アルコキシ基、ジア

【請求項2】 末端にカルコン誘導体を有するポリカーボネートオリゴマーの粘度平均分子量が2,000～8,000で、かつ公知のポリカーボネートの粘度平均分子量が13,000～50,000である請求項1記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項3】 末端にカルコン誘導体を有するポリカーボネートオリゴマーの含有量が0.5～20重量%である請求項1記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項4】 二価フェノール系化合物が、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンである請求項1記載のポリカーボネート樹脂組成物。

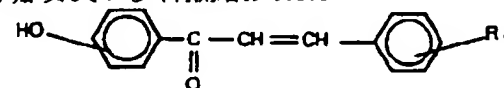
【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、射出成形や押出成形などで連続成形が可能で、かつ二次加工が容易なポリカーボネート樹脂組成物に関する。本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、末端にカルコン誘導体を有するポリカーボネートオリゴマーが配合された樹脂組成物であり、屋外における耐候性を有すると共に、末端の反応活性

【0002】

【従来の技術】末端反応性ポリカーボネート樹脂として、ビニル末端や共役二重結合を持ったポリカーボネート(特開昭55-9696号、特開昭61-141726号)が公知である。これらは紫外線吸収性を有するが反応活性が高いため、屋外における紫外線に対しても反応重合してしまい、また、長期保存に対しても活性がなくなり、紫外線吸収剤としての働きも失われていく欠点があった。末端にトリアゾールやベンゾフェノン型の紫外線吸収能を有するポリカーボネートが知られている(特開昭49-99596※



(1)

(式中R₁は、水素、アルキル基、アルコキシ基、ジア

【0007】本発明におけるポリカーボネートオリゴマーは、分子量調節剤若しくは末端停止剤として、一般式★50

*のポリカーボネート樹脂との組成物であって、該組成物中の末端にカルコン誘導体を有するポリカーボネートオリゴマーの含有量が50重量%以下であるポリカーボネート樹脂組成物。

【化1】

10※号)。しかしながら、これらの紫外線吸収剤は優れた耐候性を示すが、反応基としては活性が低く、また紫外線吸収剤が高価である欠点があった。また、シートのハードコートなど表面のみの反応活性が求められる場合、分子量の高いポリマーでは反応活性基の含有量が少ないため表面の反応活性点が少なく満足いくものではなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、耐候性や長期の保存性に優れ、末端が反応活性に富み他の樹脂とのブロックコポリマー製造用原料、あるいは反応型の樹脂改質材として利用でき、また成形品とした場合、表面に反応活性基の付与した成形品を与えることができるポリカーボネート樹脂組成物を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、従来の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、公知のポリカーボネート樹脂に末端にカルコン誘導体を有するポリカーボネートオリゴマーをブレンドすることにより、耐候性や長期保存性に優れ、成形品とした場合、表面に反応活性基が多く偏在することを見だし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0005】すなわち、本発明は二価フェノール系化合物を用い、かつ末端停止剤として下記一般式(1)で表されるカルコン誘導体一価フェノールを用いて得られる粘度平均分子量10,000未満の末端にカルコン誘導体を有するポリカーボネートオリゴマーと、粘度平均分子量10,000以上の公知のポリカーボネート樹脂との組成物であって、該組成物中の末端にカルコン誘導体を有するポリカーボネートオリゴマーの含有量が50重量%以下であるポリカーボネート樹脂組成物に関する

【0006】

【化2】

★(1)で表される化合物であるカルコン誘導体一価フェノールを使用すること以外は従来のポリカーボネートオリゴマーの製法と同様の方法により得ることができる。

【0008】即ち、界面重合法では、反応不活性な有機

3

溶媒、アルカリ水溶液の存在下、二価フェノール系化合物とホスゲンとを反応させた後、末端停止剤および第三級アミン若しくは第四級アンモニウム塩などの重合触媒を添加し重合する方法、ビリジン法では二価フェノール系化合物および末端停止剤をビリジンまたはビリジンおよび不活性溶媒の混合溶液に溶解し、ホスゲンを吹き込んで直接ポリカーボネート樹脂を得る方法である。なお、界面重合法においては、二価フェノール系化合物とホスゲンの反応時に末端停止剤を添加する方法でもよい。

【0009】本発明のポリカーボネートオリゴマーの製造に使用される分子量調節剤あるいは末端停止剤として使用される一般式(1)で表されるカルコン誘導体一価フェノールは、具体的には、4'-ヒドロキシカルコン、3'-ヒドロキシカルコン、2'-ヒドロキシカルコン、4-エトキシ-2'-ヒドロキシカルコン、4-エトキシ-3'-ヒドロキシカルコン、4-エトキシ-4'-ヒドロキシカルコン、4-ジエチルアミノ-4'-ヒドロキシカルコン、4-メトキシ-4'-ヒドロキシカルコン、4-ニトロ-4'-ヒドロキシカルコン、4-ジメチルアミノ-4'-ヒドロキシカルコン、4-メチル-4'-ヒドロキシカルコンなどが例示される。これらのカルコン誘導体一価フェノールは2種類以上組み合わせ用いてもよい。

【0010】本発明のポリカーボネートオリゴマーの製造に使用される二価フェノール系化合物として好ましいものは、具体的には、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルファイド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA; BPA)、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン(ビスフェノールZ; BPZ)、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジプロモフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-プロモフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-クロロフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、 α 、 ω -ビス[3-(4-ヒドロキシフェニル)プロピル]ポリジメチルシロキサンなどが例示される。これらは、2種類以上併用することも可能であり、公知のポリカーボネート樹脂もこれらの二価フェノール群から誘導されたものが望ましい。

【0011】分子量調節剤あるいは末端停止剤として使

4

用される一般式(1)で表される一価フェノールの使用量は二価フェノール系化合物100モルに対し200~11モル、好ましくは100~20モルの範囲である。

【0012】反応に不活性な溶媒としては、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、1,1,2,2-テトラクロロエタン、クロロホルム、1,1,1-トリクロロエタン、四塩化炭素、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の塩素化炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素；ジエチルエーテル等のエーテル系化合物を挙げることができ、これらの有機溶媒は二種以上を混合して使用することもできる。また、所望により前記以外のエーテル類、ケトン類、エステル類、ニトリル類などの水と親和性のある溶媒を混合溶媒系が水と完全に相溶しない限度内で使用してもよい。

【0013】また、重合触媒としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリプロピルアミン、トリヘキシルアミン、トリデシルアミン、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、ビリジン、キノリン、ジメチルアニリンなどの第三級アミン類；トリメチルベンジルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムクロライド、トリエチルベンジルアンモニウムクロライドなどの第四級アンモニウム塩などが挙げられる。

【0014】本発明におけるポリカーボネートオリゴマーは、更に分岐化剤を上記の二価フェノール系化合物に対して、0.01~3モル%、特に0.1~1.0モル%の範囲で併用して分岐化ポリカーボネートオリゴマーとすることができる。

【0015】分岐化剤としては、フロログルシン、2,6-ジメチル-2,4,6-トリ(4-ヒドロキシフェニル)ヘプテン-3、4,6-ジメチル-2,4,6-トリ(4-ヒドロキシフェニル)ヘプテン-2、1,3,5-トリ(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾール、1,1,1-トリ(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,6-ビス(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェノール、 α 、 α' 、 α'' -トリ(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリイソプロピルベンゼンなどで例示されるポリヒドロキシ化合物、及び3,3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オキシインドール(=イサチンビスフェノール)などが例示される。

【0016】本発明におけるポリカーボネートオリゴマーは粘度平均分子量は10,000未満であるが、射出成形や押出成形などに使用される場合は1,000~8,000の間にあることが望ましい。また、配合される公知のポリカーボネート樹脂も粘度平均分子量は13,000~50,000にあることが望ましい。配合後の粘度平均分子量は射出成形や押出成形などに使用される場合13,000~40,000が好ましい。

【0017】本発明の樹脂組成物において、ポリカーボネートオリゴマーの配合量は全組成物中50重量%以下であるが、熔融粘度や経済性から0.1~20重量%が望ま

50

しい、配合方法は素材フレーク同士を配合しても良く、ポリカーボネート樹脂ペレットとオリゴマーフレークとを配合してもよく、また押出や射出成形時に溶融ポリカーボネート樹脂にオリゴマーフレークやオリゴマー溶液を逐次添加することも可能である。また、キャスト法などの湿式成形ではそのまま溶液混合することができる。

【0018】なお、本発明の組成物を製造する場合において所望に応じ、酸化防止剤、光安定剤、着色剤、無機及び有機の充填剤類、炭素繊維、ガラス繊維などの補強剤、滑剤、帯電防止剤などを適宜併用してもよいものである。

【0019】

【実施例】次に実施例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

【0020】参考例1（カルコン誘導体一価フェノールを用いたポリカーボネートオリゴマーの製造）

8.8 w/v %の水酸化ナトリウム水溶液5.8 リットルにの2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン（BPA）912g及びハイドロサルファイト1gを加え溶解した。これにメチレンクロライド3.6 リットルを加え、15℃に保ちながら攪拌しつつ、4'-ヒドロキシカルコン256gを加え、ついでホスゲン520gを60分を要して導入した。導入終了後、激しく攪拌して、反応液を乳化させ、乳化後2mlのトリエチルアミンを加え、約1時間攪拌し重合させた。

【0021】重合液を水相と有機相に分離し、有機相をリン酸で中和し、洗液のpHを中性になるまで水洗を繰り返した後、イソプロパノール4.7 リットルを加え、重合物を沈澱させた。沈澱物を濾過後、真空乾燥して約1.1kgの末端にカルコン誘導体一価フェノール残基を有するポリカーボネートオリゴマーを得た。このオリゴマーの粘度平均分子量は 0.5×10^4 であった。

【0022】参考例2（公知の一価フェノールを末端停止剤として用いたポリカーボネート樹脂の製造）

8.8 w/v %の水酸化ナトリウム水溶液58リットルにの2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン（BPA）9.12kg及びハイドロサルファイト10gを加え溶解した。これにメチレンクロライド36リットルを加え、15℃に保ちながら攪拌しつつ、p-イソプロペニルフェノール178gを加え、ついでホスゲン5.1kgを60分を要して導入した。導入終了後、激しく攪拌して、反応液を乳化させ、乳化後20mlのトリエチルアミンを加え、約1時間攪拌し重合させた。

【0023】重合液を水相と有機相に分離し、有機相をリン酸で中和し、洗液のpHを中性になるまで水洗を繰り返した後、イソプロパノール47リットルを加え、重合物を沈澱させた。沈澱物を濾過後、真空乾燥して約10kgのポリカーボネート樹脂を得た。この樹脂の粘度平均分子量は 2.2×10^4 であった。

【0024】実施例1

参考例1のオリゴマーを市販ポリカーボネート樹脂である三菱ガス化学（株）製ユーピロンS-2000（粘度平均分子量 2.4×10^4 ）に加え、オリゴマー比が2.5重量%のブレンド素材とし、ペント付き20mm押出機で260℃で押出しペレットを得た。このペレットの粘度平均分子量は 2.3×10^4 であった。

【0025】このペレットを樹脂温度340℃、金型温度90℃、射出圧1000kg/cm²、保持圧300kg/cm²の条件で、外径120mm、厚さ1.2mmの円板を射出成形機で作成した。成形した円板にウレタンアクリル系紫外線硬化塗料（荒川化学工業（株）製BS575）を約30μm厚に塗布し、80W/cm水銀ランプで線量340mJで30秒照射し硬化させ円盤表面をハードコートした。セロテープ剥離による基盤目試験によるハードコートの密着性、および黄変度試験を行った。黄変度は塗料塗布前のYI値にて評価を行った。剥離試験は100/100で、YI値は2.0であった。

【0026】実施例2

成形した円盤を直射日光の当たる条件にて夏期8時間放置した後、紫外線硬化塗料を塗布した以外は実施例1と同様に行った。剥離試験結は100/100で、YI値は2.0であった。

【0027】実施例3

ブレンドした素材を暗所で2ヶ月間放置後に使用した以外は、実施例1と同様にして円板を作成し、同様の紫外線硬化塗料を塗布、硬化させ同様な試験を行った。剥離試験は100/100で、YI値は2.0であった。

【0028】比較例1

参考例2で合成したポリカーボネート樹脂素材をそのまま押出ペレット化し、このペレットを実施例1と同様にして成形した円板に実施例1に使用したと同様の紫外線硬化塗料を塗布し、同様の試験を行った。剥離試験は100/100で、YI値は2.0であった。

【0029】次に上記比較例1の成形品を実施例2と同様に直射日光下に放置した後紫外線硬化塗料を塗布した試験片について、実施例2と同様な試験を行った結果、剥離試験は52/100で、YI値は2.3であった。

【0030】また、ポリカーボネートオリゴマーを混合することなく参考例2で得たポリカーボネートを用いた以外は、実施例3と同様な試験を行った結果、剥離試験は91/100で、YI値は2.0であった。

【0031】上記の実施例および比較例における粘度平均分子量は20℃、メチレンクロライド溶液にて極限粘度を求め、次の換算式より求めた。

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-4} M^{0.83}$$

また各試験は以下により行った。

剥離試験：基盤目、セロテープ剥離、残存マス目/100
YI値：イエローインデックス、日本電色工業（株）

【0032】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物は、末端にカルコン誘導体を有するポリカーボネートオリゴマーを配合したことにより反応性を付与することができ、他の反応性樹脂との反応性に富み、また塗料の密着力を高めることができる。特に成形品とした場合成形品表面に反応性基が

偏在するため、表面改質に好適である。その上、従来知られているスチレンタイプ等の末端変性ポリカーボネートに比べ光に対する安定性、長期保存性に優れており、従来の反応性末端ポリカーボネートとほぼ同等の目的で使用することができ、経済的にも優れた樹脂組成物を提供できる。